



第一項の国名	第一項の出願日	出願番号
優先権 アメリカ合衆国 1971年5月11日 第 17,733	19 年 月 日第	19 年 月 日第
主張		

(Y 2,008)

## 特許願 (特許法第39条ただし書)

特許庁長官 署

昭和47年 2月 15日

## 1. 発明の名称

## グラフト共重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3

## 3. 発明者

出所 アメリカ合衆国イリノイ州ネイバービル、  
ラーフ レーン 1508  
氏名 ラルフ、ミルコビッチ (ほか 2名)

## 4. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ニュージャージー州エンゲルウッド  
クリフス、インターナショナル プラザ (番地なし)  
名称 シーピーシー、インターナショナル、  
インコーポレーテッド

(代表者) フランク、イー、ロビンズ

国籍 アメリカ合衆国 (ほか 1名)

## 5. 代理人

住所 東京都千代田区大手町一丁目2番1号  
新大手町ビルアレング 331  
氏名 (3114)在理七 滝村 成久 (ほか 3名)

47 015937

方式  
審査

## 明細書

## 1. 発明の名称

## グラフト共重合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより該リビング重合体を末端化して重合可能な単量体を形成しそして該単量体を重合することを特徴とするグラフト共重合体を製造する方法。

(2) リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより該リビング重合体を末端化して重合可能な単量体を形成し、そして該単量体と分子量の単量体とを共重合することからなり、および繊状の共重合体群および比較的均一な分子量の該群の1体化部分を占める複数を有するグラフト共重合体であつて、該群に対する該複数の繊維対の結合点が少なくとも約20個の複数の単量体繊維単位だけ、該群の非結合セグメントで構成されている共重合体が記載される。

② 特願昭 47-15937 ⑪ 特開昭 47-21486  
 ③ 公開昭 47(1972)10-4 (全12頁)  
 審査請求 有

⑯ 日本国特許庁

## ⑭ 公開特許公報

## 序内整理番号

## ⑮ 日本分類

6779 45	2601A31
6653 45	2601A271 .1
6424 45	2601E311
6424 45	2601E312
6348 45	2601E162 .1
6424 45	2601E11
6714 45	2601H122
6424 45	2601E111

端でられていることを特徴とするグラフト共重合体を製造する方法。

(3) 重合可能な部分を有するハロゲン含有化合物と反応させることにより一官能性リビング重合体を末端化する (terminate)ことからなる、重合可能な重合体状単量体を製造する方法。

## 3. 発明の詳細を説明

本発明は重合体、とくに共重合体に関するものである。さらに特別の意味で、本発明は種々多様の性質を有する或る種のグラフト共重合体に関するものである。

とくに、繊状の共重合体群および比較的均一な分子量の該群の1体化部分を占める複数を有するグラフト共重合体であつて、該群に対する該複数の繊維対の結合点が少なくとも約20個の複数の単量体繊維単位の非結合セグメントで構成されている共重合体が記載される。

また、リビング重合体を製造し、ハロゲン含有エポキシドまたはハロゲン含有ビニル化合物と反応させることにより重合可能な単量体を形成し、

そして該単體を複合することからなる方法が掲載される。

さらに、複合可能な部分を有するハロゲン含有化合物と反応させることにより一官能性リビング重合体を生成することからなる、複合可能な複合体性単體を製造する方法が開示される。

天然および合成の、大抵の複合体は互いに非相溶性である。特定の用途に特別の良好な性質をもつ複合体がだんだん用いられてきたからこれは漸増的に明瞭となつたし、そして各複合体の異つた良好な性質を生成物に加える目的で1対の複合体を組合わせる努力を行つてきた。あまりしばしばではないが、生成配合物が不安定性を示し、そして多くの場合に2種の複合体の最もしい性質が完全に失われたから、これらの努力は不成功に終つた。ポリエチレンなどと見れば、ポリイソブチレンと非相溶性であり、そして2種の配合物はいずれの水溶液よりも優れた物理的性質を有する。これらの欠點は最初に不適切な混合方法に帰因したが結局、欠點はたんに固有の非相溶性によるも

のであると結論づけられた。これは正確な説明であるといまでは認められるが、該非相溶性の一一般的性質は現在ですら幾分か不明瞭のまゝである。極性は要素であると考えられ、即ち2種の極性複合体は極性複合体および非極性複合体よりも相溶性でありがちである。また、2種の複合体はもし相溶性であるなら構造的および組成的に幾分か似ていなければならない。さらに、特別の対の複合体は2種の複合体の相対割合の成る幅の範囲内にのみ相溶性でありうるし、その範囲外では非相溶性である。

1対の複合体の非相溶性の事実を一般に受け入れるにも拘らず、創意手段に大いに興味があり、従つて複合体の組合わせの有利な性質を1つの生成物に組込みうる。

この目的を達する1つの方法はブロックまたはグラフト共複合体の製造することを含む。この仕方で、通常互いに非相溶性の2種の異つた複合体セグメントが化学的に1結合してある様の強制的な相溶性を与える。多くの場合、ブロック重

合はグラフト共複合体は水溶液複合体またはランダム共複合体に通常見られない性質の組合わせを有する。

然しながら、ブロックまたはグラフト共複合体はアニオン重合をしやすい単體のそれを用いうるからブロック共複合体の場合に創意をうけるし、そしてこれは多くの潜在的複合体セグメントを保有する。従来使用のグラフト共複合体の場合、常に、 $\text{X}^-/\text{Y}^+$ 複合の水溶液複合体（元の水溶液複合体例えばグラフト単體のいずれかの）の存在下により特徴づけられる。該水溶液複合体が存在する相度に、これは抗剤として併立つのみならず、グラフト共複合体に形成されるのに求められる所要の性質の有効性を本筋的に損う。

本発明の目的は予定の分子量の調節を有し、水溶液複合体を比較的含まずそして物理的性質の調節を組合わせを有するグラフト共複合体を提供するものである。

本発明の他の目的は該グラフト共複合体を製造する方法を提供する。

本発明はまた、創意された分子量の、単體単位当たり1個の複合可能な基を有し、還剤基、イオニカ電荷複合反応に対して反応性の、複合可能な単體を提供する。

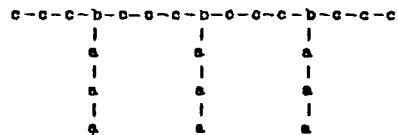
本発明の目的は、液状の共複合体群および、比較的一本分子量を有する複合体性構造を有するグラフト共複合体により達せられ。しかも該解に対する該構造の調節対の結合点が少なくとも約20個の端返し単體単位の、既存の非訪客セグメントにより端てられる。

グラフト共複合体は複合体性構造が初めてアニオン重合法によつて製造される点で従来利用されるものと異つている。該方法はハロゲン含有化合物と反応させることによりリビング重合体を末端化しうるし、そして適切な末端化剤を過剰することにより、複合可能な末端基を有する重合体をうる。この重合体自身をさらに重合して上記のグラフト共複合体を形成しうる。選択的に、通常比較的低分子量の方2の化合物と高分子量の複合可能な化合物との共重合でまたこの様のグラフト共複

合体を生ずる。

この型のとくに有用なグラフト共重合体は共重合体峰および重合体性側鎖が熱力学的に非相溶性である。共重合体性峰および重合体側鎖の非訪問重合体性セグメントが重合体セグメントに対応する重合体の物理的特性をグラフト共重合体に与えるのに充分な程度に大きいときには、該グラフト共重合体が見られる。一般に、この目的に、峰のまたは側鎖の部分であるかどうかにしろ、重合体セグメントは本質的に少なくとも 20 個の非訪問の繰返し単體単位、好ましくは少なくとも 30 個の繰返し単體単位からなるべきである。

本発明のグラフト共重合体は、唯一の側鎖が共重合体骨格に共重合した時はT型(T type)構造をとると考えられる。しかしながら1個以上の側鎖が重合体骨格に共重合した時は、次式に例示する結合型(comb-type)を有するものとして特徴づけることができる。



(ただし、'a'は、少なくとも1種の実質的な  
構状重合体の物理的性質を明白に示めすのに充分  
な分子量を有する実質的に構状な均一分子量の重  
合体または共重合体を表わし、'b'は複合体骨  
格に結合して付いている側鎖'a'に化学的に結  
合している反応結合末端基を表わし、'c'は重  
合体の物理的性質を明白に示めすのに充分な分子  
量を有する中断されていないセグメントを有する  
重合体骨格である。

上記のように、ゲラフト共重合体の製造は複合可能な单體体のアニオン重合で始まる。大抵の場合に、該单體体はオレフイン性番を有するものであるが、エポキシまたはチオエポキシ等でありうる。

アニオン適合をうけやすい単音節は周知であり

そして本発明はすべてアニオン重合可能な单體体の使用を想定する。この例にはステレン、<sup>ヨーメ</sup>テルステレン、アクリルアミド、<sup>ヨ、ヨー</sup>低級アルキルアクリルアミド、<sup>ヨ、ヨー</sup>ジ低級アルキルアクリルアミド、アセナフタレン、<sup>ヨー</sup>アクリルカルバゾール、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、有機イソシアネート、たとえば低級アルキル、フェニル、低級アルキルフェニルおよび<sup>ヨ</sup>フェニルイソシアネート、有機ジイソシアネート、たとえば低級アルキレン、フェニレンおよびトリレンジイソシアネート、低級アルキルおよびアリルアクリレートおよびメタクリレート、低級オレフィン、脂肪族カルボン酸のビニルエステル、たとえば<sup>ヨ</sup>酢酸ビニル、<sup>ヨ</sup>アクリ酸ビニル、<sup>ヨ</sup>レバモ酸ビニル、<sup>ヨ</sup>アラシモ酸ビニル、<sup>ヨ</sup>クワモ酸ビニル、<sup>ヨ</sup>クワモ酸ビニル、<sup>ヨ</sup>安息香酸ビニル、<sup>ヨ</sup>ビニル低級アルキルエーテル、ビニルビリシン、イソブレン、ブタジエンおよび低級アルキレンオキシドが含まれる。<sup>ヨー</sup>低級の用語は日本またはそれより少ない炭素原子を含有する有機基を意味する。

該丁ニオン重合用の触媒はアルカリ金属アルキル。(アルキルは低級アルキル即ち、 $\text{R}_n\text{M}$ または

それ以下の決定原子を有するものである)である。ブチルリチウム、とくに 800-ブチルリチウムが好ましい。低級アルキルリチウムおよび低級アルキルナトリウムがとくに有用である。他の適當な試験にはイソプロピルリチウム、エチルナトリウム、ローブロピルナトリウム、ローブチルカリウム、ローオクチルカリウム、ローブチルリチウム、エチルリチウム、セーブチルリチウムおよび 2-エチルヘキシルリチウムが含まれる。アルカリ金属アルキルは市販品であるかあるいは既知の方法で製造されうる。フェニルリチウム、フェニルナトリウムなどをまた試験として使用しうるし、そして同様にプロモベンゼンおよび適切なアルカリ金属との反応によつて有利に使用しうる。

触媒量はリビング高分子の分子量を決定するから、アニオン高分子で顕著な効果である。もし単體の量に対して少量の触媒を用いると、リビング高分子の分子量は、多量の触媒を用いる場合よりも大きい。一般に、有機アニオンの特徴的な色が保たれるまで半定量的に触媒を滴下しきのとき、

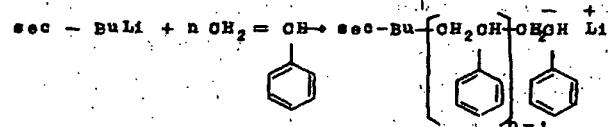
選択せる操作順序で）、次に計算量の触媒を加えることが推奨される。予測的にお加することとは汚染物を破壊するのに役立ち、そしてより良好な重合の調節を行わせる。

アニオン重合は選分かおよび他の汚染物を排除するように、細心に調節せる条件下で行われなければならない。单量体をより触媒を新たに精製して重合を行う操作は細心に精選にするべきである。反応成分を精製しあり反応装置を精選とするための技術は周知でありそしてここに示す必要はない。アルカリ金属触媒を单量体に加えうるかあるいは单量体を触媒に添加しうる。一般に溶剤を用いて溶移動かおよび触媒と单量体との適切な混合を容易とする。溶剤は不活性であるべきである。炭化水素、およびエーテル、たとえばベンゼン、トルエン、ジメチルエーテル、ジグリム、グリム、ジエチルエーテル、ナトラヒドロフラン、ヨーハキサン、シクロヘキサンおよびヨーヘプタンが好ましい。重合温度は单量体に左右される。ステレンの重合を一般に攝氏度以上で行うが、 $\alpha$ -メチ

特開 昭47-21486 (4)  
ルステレンの重合を好ましくは-80°Cで行う。

アニオン重合の温度は本発明の臨界的特長でない。

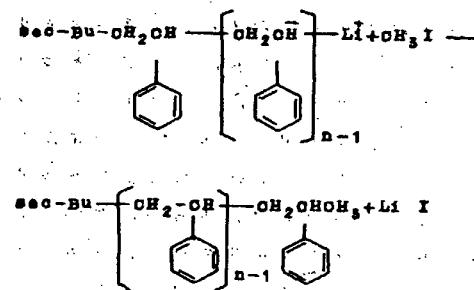
重合生成物はいわゆる「リピング重合体」であり、即ち、重合体の化学で用いる言語の通常の意味で、単量体をも含めてさらに反応をうけやすいことである。ステレンを  $800^{\circ}\text{C}$  プタリチウムで重合する場合に、下式でアニオン重合を説明する：



もしステレンを上記リピング重合体に加えると、重合を新たにさせてもは單量体性ステレンが機留しなくなるまで鎖が成長する。選択的に、もしブタジエンの如き他の持つたアニオン重合可能な单量体を加えると、上記リピング重合体はブタジエンの重合を開始しそして最終リピング重合体はポリステレンセグメントおよびポリブタジエ

11.

ンセグメントからなる。ハロゲン含有化合物と反応させることによりリピング重合体を末端化しうる。上記リピング重合体の炭化メチルによる末端化(terminate)は下式によつて説明される：



リピング重合体は比較的均一な分子量によつて特徴づけられ、即ち、平均的リピング重合体中の分子量分布はきわめて狭い。分子量分布がきわめて広い構造的重合体に比して狭い。

本発明の重要な特徴はグラフト共重合体の触媒の分子量の均一性でありかよびこの分子量の均一性は成り立つた重合の全合成中のオ1度数と

12.

して製造されたリピングポリマーに固有である。本発明のとくに好ましい実験の規模は約5,000ないし約50,000の平均分子量を有する触媒を含有するグラフト共重合体である。

リピング重合体は重合可能なオレフィン性基またはエボキシまたはチオエボキシ基のいずれかを含有するハロゲン含有化合物と反応させることにより末端化される。適当なハロゲン含有末端化剤にはアルキル基が6個またはそれ以下の炭素原子を含有するビニルハロアルキルエーテル、アルカン酸が6個またはそれ以下の炭素原子を含有する、ハロアルカノイック酸のビニルエステル、ハロゲン化アリル、エビハロヒドリン、アクリリルハイド、ヌタクリリルハイド、ハロマレイン酸無水物、ハロマレイン酸エステル、ハロゲン化ビニルおよびハロビニルシランを含む。ハロゲン基はそのクロロ、フルオロ、ブロモ、またはアイオド基でありうるし、好ましくはクロロ基である。

上記型の末端化剤によるリピング重合体の末端化はたんにリピング重合体を製造する過程でリピ

13

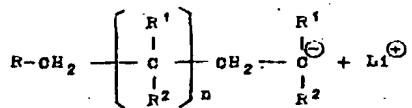
-484-

14

ンゲ重合体の溶液に末端化剤を加えることにより達成される。反応は即時でありそして収率は理論的である。被膜の量に関して僅かにモル過剰の末端化剤を用いるが反応はモル対モルの基準で進行する。

次の化学式は本発明の実施によつてなされる典型的な反応を例示する。

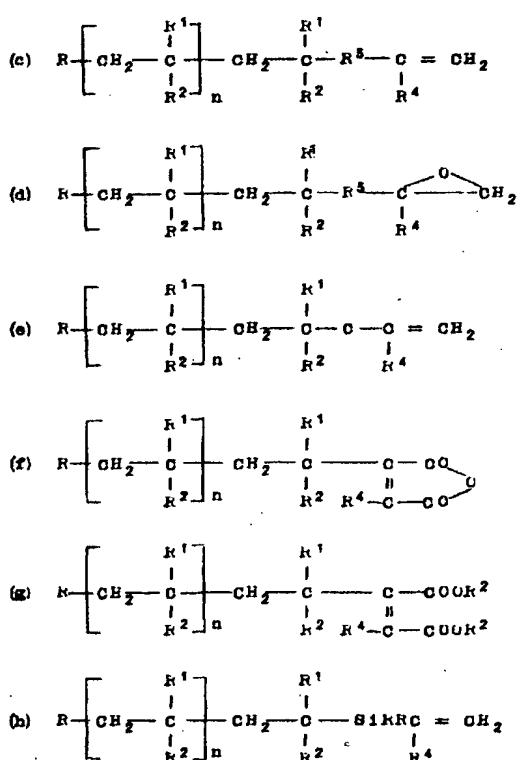
## リビング重合体



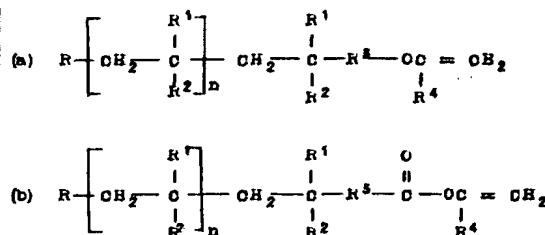
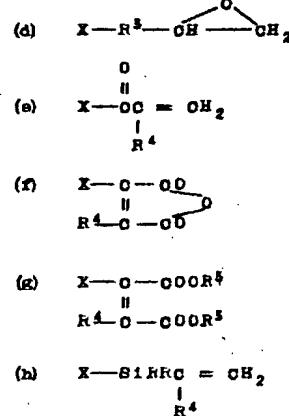
## 末端化剤

- (a)  $\text{X}-\text{R}^3-\text{O}-\text{C}=\text{CH}_2$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{R}^4$
- (b)  $\text{X}-\text{R}^3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{O}}}=\text{CH}_2$
- (c)  $\text{X}-\text{R}^3-\overset{\text{R}^1}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}=\text{CH}_2$

1.5



1.7



1.6

(上記式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はそれぞれ水素、低級アルキル基およびアリール基からなる群から選ばれる。好ましくは、Rはsec-ブチルのような低級アルキル基、R<sup>1</sup>は水素またはメチル基、R<sup>2</sup>はフェニル基、R<sup>3</sup>は水素または低級アルキレン基、およびR<sup>4</sup>は水素または低級アルキル基である。)

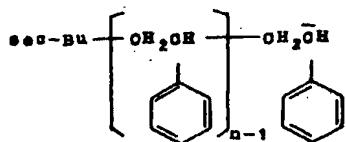
ある場合に、リビング重合体および製造する单體の性質の故に、あるいは末端化剤の性質の故に、低級アルキレンオキシド、(即ち8個またはそれ以下の炭素原子を有するもの)またはジフェニルエチレンの如き反応成分でリビング重合体を“キャッピング”することが推奨される。この“キャッピング”反応はまたリビング重合体であるが、末端化剤の官能基または活性水素と反応しやすさの少ない生成物を生ずる。たとえば、アクリルクロライドはその構造中に塩素原子が存在するから末端化剤として作用するが、また末端重合体鎖中にカルボニル基を与えるとしてこのカルボニル基が次のリビング重合体により攻撃のための

-485-

1.8

中心を考える。本端化剤としてアクリリルクロライドの使用は、もしリビング重合体を最初にキャビングし、次にアクリルクロライドと反応せらるなら、ずっと容易となる。もしこの中間段階でキャビング剤を用いないなら、生成重合体は期待の分子量の2倍を有するかあるいは塩基を含有する。これはリビング重合体がオ2のリビング重合体とまたはアクリリルクロライドの活性水素の1つと反応させることにより末端化されたことを示している。

とくに好ましい末端化剤はエチレンオキシドである。そればリビング重合体と反応し、オキシラジの分解が下記のようになる：

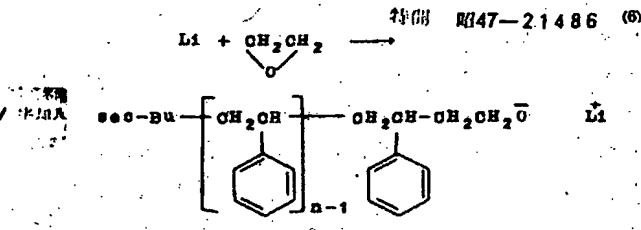


19

水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などと共にグリコールまたはジアミンを結合することにより、生成グリコールを共重合体に変換しうる。これはまたジイソシアネートと反応してポリウレタンを形成しうる。ジイソシアネートはたとえば、400の平均分子量を有するポリエチレングリコールとセルロースのフェニレンジイソシアネートとの反応生成物でありうる。

本発明の他の実施の態様において、有機エポキシドを、エポキシまたはテオエポキシ末端基を含有する末端化リビング重合体と共重合する。生成グラフト共重合体は少なくとも約20個、好ましくは少なくとも約50個の有機エポキシド端基し単位の非効率セグメントをもつて特徴づけられる。好ましい有機エポキシドにはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキサンレンオキシド、シクロヘキセンエポキシド、およびステレンオキシド、（即ち上記またはそれ以下の炭素原子を有するものを含む）。

末端化剤としてヘロマレイン酸無水物またはヘ



上式は sec-ブチルリチウムによるステレンの重合で製造されたリビング重合体とキャビング試薬としてのエチレンオキシドとの反応を示す。

キャビング反応は末端化反応の場合のように、重合温度でリビング重合体にキャビング試薬を加えることによりきわめて簡単に行われる。反応は直ちに起る。末端化試薬の場合のように、重合量に関してキャビング試薬の値かにモル過剰を用いる。

末端化試薬としてエピクロロヒドリンを用いるときに、水性水酸化ナトリウムと共に加熱することによりこの末端エポキシ基を相当するグリコールに変換し、その結果しらる高分子量ジカルボン酸と反応させることにより、たとえばセルロースの無

20

ロマレイン酸エステルを用いるときに、生成重合体は加水分解によりカルボキシル基に変換しうるエステル基を含有する。生成ジカルボキシルタリコート共重合体をグリコールまたはジアミンと共重合してグラフト共重合体構造を有するポリエスチルおよびポリアミドを形成しうる。

上記末端化試薬とリビング重合体との反応でリビング重合体でないが自体さらに重合可能である生成物を生ずることが認められる。該物の重合は末端化試薬の二重結合またはグリコール部分またはエポキシ部分によつて進行し、從つて末端化試薬はグラフト共重合体の形成時に $\alpha$ として作用する。該グラフト共重合体はその構造は従来技術のグラフト共重合体に一般に一致するが、従来技術のグラフト共重合体の製造法よりも著しく異つた仕方で製造される。さらに、それらは構造的に、有意義に異つている。本発明以前に、繊維「紗」を合成し、次にこの紗上でグラフトし、重合体鎖を成長することによりグラフト共重合体を製造し、そして最終結果はいくつかのぶらさがつ

21

-486-

22

た重合体鎖を有する所であつた。一方には、初め  
ぶらさがつた重合体鎖（リビング重合体）を合成し、次に核重合体鎖の末端部分を幹に塗合することにより本発明のグラフト共重合体を製造する。即ち、ぶらさがつた鎖、即ち側鎖を初めに合成し、次に幹を合成する。側鎖は幹の一体化部分である。明かに、2個の型のグラフト共重合体が一般に互いに似ているが、有意味に異つた方法で製造するが故のみならず、また本発明のグラフト共重合体中のぶらさがつた重合体鎖が比較的均一でかつ最少の長さを有し、および各々幹の一体化部分をなすが故に、そして幹が成る種の減少長さの重合体性セグメントを含有するが故に、これらのグラフト共重合体は異つた組成を有する。これらの特徴は該新規なグラフト共重合体に固有の有利な性質に本質的に帰因する。

さきに記載せるように、本発明のグラフト共重合体は独特的の性質および独特の性質の組合せを有する。これらの独特の性質および性質の組合せは非相容性の重合体セグメントを強制的に相容

23

フト共重合体中に重合体の物理的性質が現われる  
ことと關係をもつ重合体性セグメントの最少大き  
さは約20個の繰返し単位からなるものである。  
好ましくは、前記のように、共重合体性幹の  
および側鎖の重合体性セグメントは約30個より  
も多い繰返し単位から本質的になる。これら  
の重合体性セグメントは自体ホモ重合体であ  
りうるしあるいは共重合体でありうる。本発明の  
グラフト共重合体はメチルメタクリレート、ラウ  
リルメタクリレートおよび重合活性をオレフィン  
性基を含有する末端化ポリスチレンを共組合する  
ことにより製造されうる。該グラフト共重合体の  
幹の非訪客重合体性セグメントはメチルメタクリ  
レートおよびラウリルメタクリレートの共重合体  
性セグメントである。

約20個よりも少ない繰返し単位を有する  
重合体性セグメントを含むグラフト共重合体は、  
にも拘らず、多くの用途に有用であるが、好まし  
いグラフト共重合体は種々の重合体性セグメント  
が少なくとも約20個の繰返し単位を有す

特開昭47-21486 (7)  
性とする新規な方法により可能となる。ポリスチ  
レンの有利な性質をポリメチルアクリレートの有  
利な性質と組合せようが、これら2種の重合体  
は通常互いに非相溶性でありおよびそれらのたん  
なる物理的混合物は非常に小さい導度を有しそし  
て有用でない。1つの生成物にこれらの有利な性  
質を組合わせるために、複数の重合体性セグメン  
トが比較的大きいセグメントとして存在すること  
が必要である。ポリスチレンの性質は重合体が本  
質的に少なくとも20個の繰返し単位からなるまで  
明白とならない。この同一の關係はグラフ  
ト共重合体中に存在する重合体性セグメントに適  
用する。即ち、もしポリスチレンセグメントを含  
むグラフト共重合体がポリスチレンの有利な性質  
により特徴づけられるなら、そのポリスチレンセ  
グメントは夫々本質的に少なくとも約20個の繰  
返し単位から構成されねばならない。重合  
体性セグメントの物理的性質およびその最少大き  
さの間のこの關係はすべてのグラフト共重合体の  
重合体性セグメントに適用しうる。一般に、グラ

24

るものである。

示されるように、グラフト共重合体はその製造  
時に用いる特定の単位に、およびまた特定のグラ  
フト共重合体内の種々の重合体性セグメントの分子  
量に左右されて種々多様の物理的性質によつて  
特徴づけられるが、これらのすべてのグラフト共  
重合体は较少で、強靭で可撓性の自己支持性フィ  
ルムとして有用である。これらのフィルムは食品  
包装材料、被服等の荷物布、販売のため陳列する  
商品の保護包装として用いうる。

本発明は下記の実施例によつてさらに説明され  
る。各場合に、すべての材料は純粋であるべきで  
ありそして反応混合物を乾燥しおよび汚染物を含  
まないように注意を払うべきである。他に述べな  
い限りすべての部分および量は重量に無く。

#### 実施例1

40℃で1滴のシフェニルエチレンの溶液を、  
薄赤色を保つまでベンゼン中のヒープテルリチウム  
の1.2%溶液で部分的に処理し、その時点でさ  
らに3.0g(0.04モル)のヒープテルリチウム

25

-487-

26

溶液を、次いで 512 g (3.0 モル) のステレンを加える。混合物の濃度を 30 分間 40 °C に維持し、その際に 8 mL (0.08 モル) のビニル-2-クロロエチルエーテルで処理することによりリビング重合体を末端化する。メタノールにベンゼン溶液を加えることにより生成重合体を沈殿しそして重合体を伊過により分離する。気相浸透法により測定して、その数平均分子量は 7,200 (理論値: 7,870) でありそしてその分子量分布は非常に狭い。即ち MW/Mn は 1.06 よりも小さい。

#### 実施例 2

##### ビニルクロロアセテートで末端化せるポリスチレンの製造

40 °C で 2500 mL のシクロヘキサン中のシフエニルエチレンの 1 割の溶液を、薄赤色を保つまでシクロヘキサン中の 800-アセチルリチウムの 1.2 倍溶液で部分的に処理し、その時点で、さらに 1.0 mL (0.024 モル) の 800-アセチルリチウムを、次に 512 g (3.0 モル) のステレンを加える。混合物の濃度を 30 分間 40 °C に維持し、その際に、8 mL (0.040 モル) のシフ

特開昭47-21486 (8)  
エニルエチレンの処理によりリビングポリスチレンをキャップリングし、次に 6 mL (0.05 モル) のビニルクロロアセテートで処理することにより末端化する。メタノールにシクロヘキサン溶液を加えることにより生成重合体を沈殿しそして重合体を伊過により分離する。気相浸透圧法により測定して、その数平均分子量は 12,000 (理論値: 13,265) でありそして分子量分布は非常に狭い。即ち MW/Mn は 1.06 よりも小さい。

#### 実施例 3

##### エピクロロヒドリンで末端化せるポリスチレンの製造

リビングポリスチレンのベンゼン溶液を実施例 1 で製造しそして 10 mL (0.10 モル) のエピクロロヒドリンで処理することにより末端化する。末端化ポリスチレンをメタノールで沈殿しよび伊過により分離する。気相浸透圧法で示されるその分子量は 8660 (理論値: 7,757) でありそしてその数平均分子量分布は非常に狭い。

#### 実施例 4

##### ビニルクロロアセテートで末端化せるポリ(α-

#### -メチルスチレン)の製造

2500 mL のテトラヒドロフラン中の 557 g (3.0 モル) の-メチルスチレン溶液を、薄赤色を保つまで、ベンタン中の 2-アセチルリチウムの 1.2 倍溶液で滴加処理する。その際に、2-アセチルリチウムのさらに 1.50 mL (0.03 モル) を加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の濃度を -80 °C に低下し、そしてこの温度で 30 分後に、5.6 mL のシフエニルエチレンを加える。生成混合物を 5.0 mL (0.04 モル) のビニルクロロアセテートに注入しそして末端化ポリ(-メチルスチレン)をメタノールで沈殿しそして伊過で分離する。気相浸透圧法で測定して、その数平均分子量は 14,280 (理論値: 12,065) でありそして分子量分布は非常に狭い。

#### 実施例 5

##### アリルクロライトで末端化せるポリ(-メチルスチレン)の製造

2500 mL のテトラヒドロフラン中の-メチルスチレン 472 g (4.0 モル) の溶液を、薄赤

色を保つまでヘキサン中の 2-アセチルリチウムの 1.2 倍溶液で滴加処理する。この 2-アセチルリチウムのさらに 3.0 mL を加え、鮮明な赤色を呈する。混合物の濃度を -80 °C に低下し、そしてこの温度で 30 分後に、4.5 mL (0.06 モル) のアクリルクロライトを加える。赤色が殆んど即座に消失し、リビング重合体の末端化を示している。生成せる無色の溶液をメタノールに注入して末端化ポリ(-メチルスチレン)を沈殿し、これは気相浸透圧法で、11,000 (理論値: 12,300) の数平均分子量を有することを示している。

#### 実施例 6

##### メタクリルクロライトで末端化せるポリスチレンの製造

2500 mL のベンゼン中の 0.2 mL のシフエニルエチレン溶液に、薄い赤褐色を保つまでヘキサン中の 2-アセチルリチウムの 1.2 倍溶液を滴下する。この 2-アセチルリチウム溶液のさらに 2.4 mL (0.031 モル) を加え、次に 4.16 mL の (4.0 モル) スチレンを加えると、オレンジ色を呈する。外部冷却によりおよびスチレンを加える速さを調

ビニル-2-クロロエチルエーテルで末端化せ  
るポリスチレンおよびアクリル酸エチルから  
のグラフト共重合体の製造

熱することにより40℃の温度を維持する。すべてのステレンを加えてのちにさらに30分間この温度を維持し、次に20℃に低下し、その際に4.4タ(0.1モル)のエチレンオキシドを加えると、溶液を無色とする。10ml(0.1モル)のメタクリリルクロライドと反応させることによりリビング重合体を末端化する。生成重合体は気相浸透圧法で示される10,000の数平均分子量を有する。

上記処方でアクリリルクロライドをメタクリリルクロライドでおきかえて、ポリスチレン端上にアクリル酸エステル末端基を与える。

実施例1～6は末端化リビング重合体の製造を示す。これらを実施例7～14の処方で出発材料として用いてグラフト共重合体を製造する。末端化リビング重合体はグラフト共重合体中の構成として現われ、末端化リビング重合体の重合可能な末端基はグラフト共重合体の軸の一体化部分として終る。

実施例7

51

実施例8

ビニルクロロアセテートで末端化せるポリ(α  
-メチルスチレン)およびアクリル酸エチルの  
グラフト共重合体の製造

ビニルクロロアセテートで末端化しあつ12,600の平均分子量を有するポリ(α-メチルスチレン)50タおよびアクリル酸エチル450タの1,000タのトルエン中の溶液を70℃で窒素でバージし、次に1タのアツビスイソブチロニトリルで処理した。温度を70℃で24時間維持してグラフト共重合体の溶液を生成し、これをガラス板上にフィルムとして注型する。乾燥フィルムは確かに粘稠でおよび、シクロヘキサンによる抽出および上記のようにシクロヘキサン抽出分の残渣でポリスチレンセグメントを含有することを示す。

実施例9

エピクロロヒドリンで末端化せるポリスチレン  
およびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

エピクロロヒドリンで末端化しあつ10,000の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー

500タの脱イオン水中の18タのオクチルフェノキシポリエトキシエタノール(乳化剤)の溶液に、ワーリング・ブレンダー中で漸しく搅拌しつつ、実施例1のポリスチレン生成物30タおよびエチルアクリレート70タの溶液を加える。生成分散液を窒素でバージし、次に65℃で搅拌しつつ加熱し、その際し、0.1タの過硫酸アンモニウムを加えて重合を開始する。その際に、200タのエチルアクリレートおよび2mlの水性過硫酸アンモニウム0.5タを3時間に亘り、滴加し、その温度をその間65℃で維持する。生成グラフト共重合体エマルジョンをガラス板上に注加しそして可燃性の自己支持性フィルムに室温で風乾する。ポリスチレンを溶解するシクロヘキサンで抽出することによりポリスチレンセグメントを連続しフィルムを示し、蒸発時のシクロヘキサン抽出分は残渣を生じない。

52

(macromer)20タの1,000mlのトルエン中の-70℃での溶液に、8タのイソブチレンを加える。45mlの三塩化鉄水エチルエーテル錯体を徐々に添加し、その温度を-70℃に維持する。触媒を加えるにつれて重合が起りそしてすべての触媒を加えてしまつてのちに殆んど直ちに完了する。トルエンを蒸発しそしてメタノールで残留固体を洗浄することによりグラフト共重合体をうる。

実施例10

エピクロロヒドリンで末端化せるポリスチレン  
およびイソブチレンのグラフト共重合体の製造

-70℃で塩化メチル1,000mlに、エピクロロヒドリンで末端化し、10,000の平均分子量を有するポリスチレンマクロマー10タを加える。-70℃に維持せるこの溶液に、400mlの塩化メチル中の2タの塩化アルミニウム溶液および90タのイソブチレンを同時にかつ滴加する。これらの滴加に要する時間は1時間でありおよびこの終りに重合は実質的に完了する。生成せる不溶性のグラフト共重合体を塩化メチレンの蒸発によ

53

-489-

54

り析出する。

#### 実験例 1-1

##### エピクロロヒドリンで末端化せるポリステレンマクロマーおよびポリテトラメチレンエーテルジイソシアートのグラフト共重合体の製造

6.0 gのテトラヒドロフランに2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール29.0 gを溶解し、この溶液を酸素でバージし、次にシフェニルメタンジイソシアートに構造的に類似しかつアブジョン・コンパニからイソシアート14.5 gとして利用できる液体ジイソシアート14.4 g(0.05モル)を加えることによりポリテトラメチレンエーテルジイソシアートを生成する。これらの反応成分を含有するひんを検をしそして60℃で水浴に入れ、約30 rpmで振回す。8時間後に、上記液体ジイソシアートをさらに7.2 g(0.025モル)を加えそしてさらに8時間反応を続ける。この点で4.85 g(0.05モル)の2,4-トリレンジイソシアートを加えそしてさらに8時間同一の条件

特開 昭47-21486 (10)  
下で混合を継続する。

エピクロロヒドリンで末端化しかつ12,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー2,000 gの1.0 gのテトラヒドロフランおよび1.0 gの水中溶液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.0に調整するのに充分な量の過酸化水素を添加する。生成溶液を6.5℃で8時間かきませ、グリコール基へのエポキシ基の完全な加水分解を生ずる。

6.0 gのテトラヒドロフラン中の上記ポリテトラメチレンエーテルジイソシアート6.0 gの溶液、上記ポリステレングリコール6.0 gおよび1.0 gのテトラヒドロフランの混合液を0.6 gのオーガオクトエートと共に混合びんに入れ。ひんを性をし、酸素でバージしそして8時間65℃で水浴に入れてグラフト共重合体を生成する。その1部をガラス板上に注加しそして可燃性の弹性フィルムに風乾する。これを少片に切断しそして150℃でかつ2.0~5.0 poiseでフィルムに成形し、この抗張力は1500 poiseであると分る。

55

56

#### 実験例 1-2

##### ポリテトラメチレンエーテルジイソシアートおよびポリステレングリコールのグラフト共重合体の製造

2,900の平均分子量を有するポリテトラメチレンエーテルグリコール8.7 gおよび実験例1-1で合成せる液体ジイソシアート4.8 g(0.015モル)の混合物を含有する反応ひんを検をし、酸素でバージし、そして65℃で8時間水浴に入れ。生成の高分子量のポリウレタングリコールを密閉に冷却しそして8,600の平均分子量を有するポリステレングリコール(実験例1のように製造)4.8 gおよび3.0 gのテトラヒドロフランを加えそしてひんを検する。酸素でバージしてのちに、5.8 g(0.025モル)の上記液体ジイソシアートを加えそしてひんを65℃で8時間回転する。ガラス板上に残すしかつ風乾することによりグラフト共重合体を可燃性の弹性フィルムとして析出する。その抗張力は1,000 poiseである。

#### 実験例 1-3

##### メタクリリルクロライドで末端化せるポリステレンマクロマーおよびアクリル酸エチルのグラフト共重合体の製造

メタクリリルクロライドで末端化しかつ実験例6で製造せる10,000の平均分子量を有するポリステレンマクロマー2.1 g、アクリル酸エチル2.8 gおよびアソビスイソブチロニトリル0.038 gの混合物を密閉で製造しそして酸素下で67℃で1.5時間維持する。生成物は糊状で、乳白色の材料であり、160℃で成形して精練、強烈で透明なピートを与える。

#### 実験例 1-4

##### アリルクロライドマクロマーで末端化せるポリ(エーメチルステレン)およびエチレンからのグラフト共重合体の製造

アリルクロライドで末端化しかつ実験例5のように製造せる27,000の平均分子量を有するポリ(エーメチルステレン)2.0 gの1.0 gのシクロヘキサン中の溶液を製造しそしてヘキサン中

57

-490-

58

の0.6~4.5Mのジエチルアルミニウムクロライド  
5.5gおよびパナジウムオキシトリクロライド2  
gで処理し、次にエチレンで30psigに加圧す  
る。この系を30℃で約1時間温和に搅拌し、そ  
の際に高合体材料が溶液から沈降する。それを  
通過により回収しそして強烈かつ可逆性の薄い透明  
フィルムに加圧する。

代理人 橋村成久  
外5名

## 6.添付書類の目録

1. 依頼書類	1種	10頁	1枚	各1部
2. 依頼書類	1種	10頁	1枚	各1部
3. 依頼書類	1種	10頁	1枚	各1部

## 7.前記以外の発明者、執筆出願人または代理人

## (1)発明者

居所 アメリカ合衆国イリノイ州パロス ハイツ  
シーダー レーン / 2863

氏名 ムトング、トマス、チング

(2)出席人

## (3)代理人

居所	東京都千代田区大手町一丁目2番1号 新大手町ビルヂング 331
電話	(211) 3-651 (代表)
氏名	(6669)弁理士 橋村成久
居所	同 所
氏名	(6133)弁理士 和田義寛
居所	同 所
氏名	(6772)弁理士 西立人

## 手続補正書(自免)

昭和47年3月29日

特許庁長官殿

## 1.事件の表示

昭和47年特許第 / 5937 号

## 2.発明の名称

グラフト共高合体の製造方法

## 3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所  
氏名  
(会社名)  
シーピーシー、インターナショナル、インゴーボレー・テッド

## 4.代理人

居所  
東京都千代田区大手町一丁目2番1号  
新大手町ビルヂング 331

電話 (211) 3-651 (代表)

氏名 (3114) 橋村成久

## 5.補正命令の日付

昭和 年 月 日

## 6.補正により増加する発明の数

## 7.補正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

## 8.補正の内容 別紙のとおり

## 1.明細書第2頁第13行

「占める」の後に「高合体性」をそう入する。

## 2.同第6頁第4行

「強性は」の後に「その」をそう入する。

## 3.同第8頁第1行

「ノットの」を削除し、「高合体」の後に「ノット」を  
そう入する。

## 4.同第9頁下から4行

「の製造」を「を製造」に訂正する。

## 5.同第5頁第1行

「形成される」を「形成する」に訂正する。

## 6.同第7頁第11行

「20」の前に「約」をそう入する。

## 7.同第8頁第1行

「である。」を「である。」に訂正する。

## 8.同第11頁終行

「僅」を「僅かに」に訂正する。

## 9.同第14頁下から4行

「その」を削除する。

## 10.同第14頁第4行

「となる。」の後に「生成リビング重合体は実質的に純粋なエスチルであり、即ちアクリルクロラートの分子により末端化されたリビング重合体である。」をそう入する。

11. 同第21頁下から2行

「有するもの」を「有する)もの」に訂正する。

12. 同第22頁下から5行

「される」の後に「ことが認められる」をそう入する。

13. 同第24頁第10行

「20」の前に「約」をそう入する。

14. 同第27頁第7行

「後述」の後に「圧」をそう入する。

15. 同第29頁第5行、第30頁第2行

「横加」を「下下」に訂正する。

16. 同頁第5行

「抜け」を「下け」に訂正する。

17. 同第32頁第10行

「その際し」を「その際に」に訂正する。

18. 同頁第13行

「且つて、」を「且つて」に訂正する。

19. 同頁第14行

「65℃で」を「65℃K」に訂正する。

20. 同頁下から2行

「レフイルム」を「してフィルム」に訂正する。

21. 同第34頁第4行

「その位置」の前に「箇中」をそう入する。

22. 同第35頁第15行、第36頁第14行、第

37頁第5行

「を検」を「の検」に訂正する。